

ZINC OXIDE SINGLE CRYSTAL

Publication number: WO2004090202

Publication date: 2004-10-21

Inventor: YOSHIOKA KENJI (JP); YONEYAMA HIROSHI (JP); MAEDA KATSUMI (JP); NIIKURA IKUO (JP); SATO MITSURU (JP); ITO MASUMI (JP)

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP (JP); TOKYO DENPA KK (JP); YOSHIOKA KENJI (JP); YONEYAMA HIROSHI (JP); MAEDA KATSUMI (JP); NIIKURA IKUO (JP); SATO MITSURU (JP); ITO MASUMI (JP)

Classification:

- international: C30B7/00; C30B7/10; C30B7/00; (IPC1-7): C30B29/16; C30B7/10

- European: C30B7/00; C30B7/10

Application number: WO2004JP04850 20040402

Priority number(s): JP20030100861 20030403

Also published as:

EP1616981 (A1)
 US2006124051 (A)
 KR20050110708
 CN1768165 (A)
 CN100390329C (A)

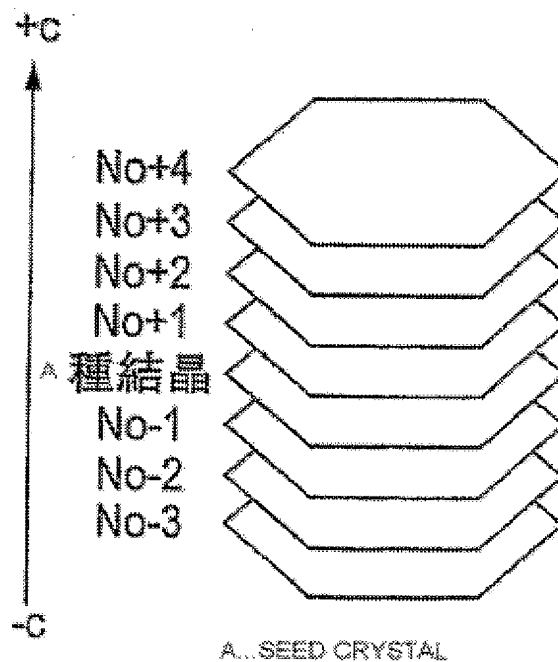
Cited documents:

JP6090036
 EP1152073
 XP004200967
 XP004355558

Report a data error h

Abstract of WO2004090202

A zinc oxide single crystal, characterized in that it contains a metal except zinc in a concentration satisfying the following formula: $[-cM]/[+cM] \geq 3$ wherein M represents a metal except zinc, and $[-cM]$ and $[+cM]$ represent the concentrations of M in the -c region and in the +c region in the zinc oxide single crystal, respectively. The zinc oxide single crystal exhibits excellent electroconductivity and has high quality.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/090202 A1(51) 国際特許分類⁷: C30B 29/16, 7/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004850

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 2 日 (02.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-100861 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都港区芝五丁目3番8号 Tokyo (JP). 東京電波株式会社 (TOKYO DENPA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒143-0024 東京都大田区中央5丁目6番11号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 吉岡 賢治 (YOSHIOKA, Kenji) [JP/JP]; 〒143-0024 東京都大田区中央5丁目6番11号 東京電波株式会社内 Tokyo (JP). 米山 博 (YONEYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒143-0024 東京都大田区中央5丁目6番11号 東京電波株式会社内 Tokyo (JP). 前田 克己 (MAEDA, Katsumi) [JP/JP]; 〒143-0024 東京都大田区中央5丁目6番11号 東京電波株式会社内 Tokyo (JP). 新倉 郁生 (NIKURA, Ikuro) [JP/JP]; 〒143-0024 東京都大田区中央5丁目6番11号 東京電波株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 充 (SATO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒143-0024 東京都大田

区中央5丁目6番11号 東京電波株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 ますみ (ITO, Masumi) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学 科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

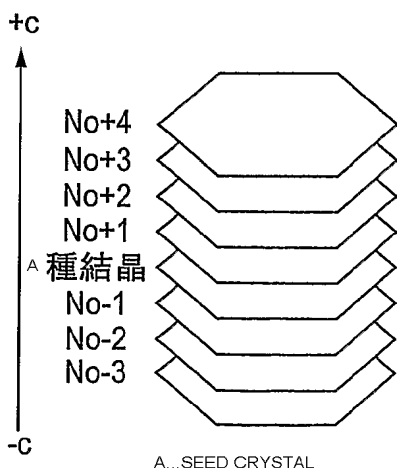
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ZINC OXIDE SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 酸化亜鉛単結晶

(57) Abstract: A zinc oxide single crystal, characterized in that it contains a metal except zinc in a concentration satisfying the following formula: $[-cM]/[+cM] \geq 3$ wherein M represents a metal except zinc, and $[-cM]$ and $[+cM]$ represent the concentrations of M in the -c region and in the +c region in the zinc oxide single crystal, respectively. The zinc oxide single crystal exhibits excellent electroconductivity and has high quality.(57) 要約: 本発明の課題は、導電性に優れた高品質の酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶を提供することである。本発明は、結晶中の亜鉛以外の金属濃度が以下の式を満たすことを特徴とする酸化亜鉛単結晶に関する。 $[-cM]/[+cM] \geq 3$ (式中 M は亜鉛以外の金属を示し、 $[-cM]$ は酸化亜鉛結晶中の -c 領域における M の濃度を、 $[+cM]$ は酸化亜鉛結晶中の +c 領域における M の濃度を示すものとする。)

明 細 書

酸化亜鉛単結晶

<技術分野>

本発明は、酸化亜鉛（以下、酸化亜鉛の化学式「 ZnO 」をもって同義の用語として使用する）単結晶に関する。更に詳しくは、青紫、紫外発光素子（用基板）、表面弾性波（SAW）、ガスセンサー、圧電素子、透明導電体、バリスターなど多方面に用いられ、優れた機能を発現する酸化亜鉛（ ZnO ）単結晶に関する。

<背景技術>

酸化亜鉛（ ZnO ）の単結晶は、六方晶系のウルツ鉱型化合物の結晶構造を持ち、直接遷移で禁制帯幅（ $E_g : 3.37\text{ eV}$ ）が大きい半導体である。また、励起子結合エネルギー（ $ZnO : 60\text{ meV}$ ）が他の半導体材料（ $GaN : 21\text{ meV}$ 、 $ZnSe : 20\text{ meV}$ ）に比べ非常に大きいため、高効率な発光デバイス材料として期待されている。 ZnO を使用した発光素子の実現には、 ZnO をp型に調製する必要があるが、 ZnO は酸素欠損あるいは格子間位置亜鉛などの欠陥を生成し易く、n型になり易くp型になりにくい性質がある。

現在、数多くの機関で ZnO のp型化が研究され、これが実現すれば、フォトエレクトロニクス界及びエネルギー界に革命が起こると期待されている。また、青色発光ダイオード（LED）として数年前から実用化されている GaN とは同じ結晶構造で格子定数も近い（格子ミスマッチ：約2%）こと、将来、低価格で製造できる可能性のあることから、現在、主に使用されているサファイヤや SiC に代わる GaN の成膜用基板としても関心を集めている。

ZnO単結晶の育成に関しては、以下の報告がなされている。

非特許文献1には水熱法によるZnOの単結晶の育成が記載されており、この育成法によれば、ZnOの焼結体を結晶の育成容器内の下部に、一方、ZnO種結晶を該育成容器の上部にそれぞれ配置し、次いで、KOH及びLiOHから成るアルカリ水溶液の溶媒（以下、「アルカリ溶媒」という。）を充填する。この状態で、育成容器内を370～400℃の育成温度、700～1000 kg/cm²の圧力で運転を行うが、ここで、育成容器内の上部と下部で、下部の温度が上部の温度より10～15℃高くなるように運転することにより、ZnOの単結晶を育成させる。

上記のように育成され形成されるZnO単結晶は、育成溶液としてアルカリ溶媒のみを用いた場合には、育成環境が還元性雰囲気になり、Zn原子の過剰量が十数ppmから二十数ppmとなり、電気伝導度も $10^0 \sim 10^{-2} \text{ 1}/\Omega \cdot \text{cm}$ となる。従って、この酸化亜鉛単結晶を音響電気効果素子として用いるには、電気伝導度が大きく不向きである。そこで、育成系内を酸素雰囲気にするために過酸化水素（H₂O₂）を添加し、ZnO単結晶の高純度化を試みている。

しかしながら、上記H₂O₂を作用させて育成したZnO単結晶においても、その電気伝導度は $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ 1}/\Omega \cdot \text{cm}$ であり、音響電気効果素子として用いるには電気伝導度が小さく適当でない。このため、このようにして得られたZnO単結晶の表面にZnを蒸着させ、Zn過剰の状態にすることにより、電気伝導度を向上させている。

ところが、上記Zn蒸着による電気伝導度の向上においては、蒸着処理して得られたZnO単結晶の結晶表面近傍のみしか電気伝導度が向上せず、単結晶全体としての電気伝導度の均一性に欠けるという課題があった。また、かかる蒸着装置としては、大規模な装置が必要でありコスト的に不利であるという課題がある。

また、特許文献1には、ZnOにAl等の3価金属をドーピングした、最大

1 インチ程度の ZnO 単結晶からなる圧電性半導体を製造することが記載されている。該半導体は 3 価金属を $5 \sim 120 \text{ ppm}$ ドープされており、電気伝導度が $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であるとされている。特許文献 1 の単結晶の製造方法は、ZnO の焼結体原料を育成容器下部の原料充填部に、ZnO の種結晶を育成容器上部の結晶育成部にそれぞれ配置するとともに、アルカリ溶媒を容器に収容し、原料充填部の温度が結晶育成部の温度より高くなるように容器内温度を調節して水熱条件下で ZnO 単結晶を育成する方法であって、該アルカリ溶液に H_2O_2 を混入して ZnO 単結晶を作成し、この単結晶に 3 価金属をドープして電気伝導度を制御したことを特徴としている。かかる製造方法においては、3 価金属のドープにより、ZnO 単結晶の結晶表面近傍のみならず単結晶全体の電気伝導度を向上させることができ、電気伝導度の均一性を向上できるとされている。

しかしながら、特許文献 1 に記載された ZnO 単結晶のモビリティ（キャリアの移動度）については $30 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上、好ましくは $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上とされているが、これでは、半導体特性としては依然として低水準に留まっており、未だ改善の余地がある。

〔非特許文献 1〕 「水熱 ZnO 単結晶の成長の速度論と形態」（坂上 登・和田 正信 窯業協会誌 82 [8] 1974）

〔特許文献 1〕 特開平 6-90036 号公報

<発明の開示>

以上のような従来技術における問題点として、各種材料として効率よく使用できるような高純度で大型の ZnO 単結晶を得ることができないことが挙げられる。そして、従来知られている酸化亜鉛の単結晶では、不純物が多く、半導体特性として満足できるような電気伝導度の値、及び、その値の均一性などの面において十分ではない。

本発明者等は上記従来技術の課題に鑑みて鋭意検討した結果、特定の条

件を用いた水熱合成法を用いるならば、驚くべきことに、2インチサイズ
の従来にない大型のZnO単結晶を育成できることを見出し本発明に到達
した。また、得られたZnO単結晶の特性に関しても、結晶中の微量金属
の濃度分布が特異的であること、及びこの金属の特異的な濃度勾配に応じ
て結晶中に導電性が高い領域、光学特性が良好な領域の2つの異なる領域
を併せ持つ産業上極めて有用な結晶であることが判明した。

即ち、本発明は、結晶中の亜鉛以外の金属濃度が以下の式を満たすこと
を特徴とするZnO単結晶に存する。

$$[-cM] / [+cM] \geq 3$$

(式中、Mは亜鉛以外の金属を示し、 $[-cM]$ はZnO結晶中の $-c$ 領域
におけるMの濃度を、 $[+cM]$ はZnO結晶中の $+c$ 領域におけるMの濃
度を示すものとする。)

本発明のZnO単結晶は、 $+c$ 面が透明性に優れ光学特性用途に好適に
用いられ、 $-c$ 面は導電性に優れるため発光素子(LED等)基板等のデ
バイスに好適に用いることができる。また、バルクデバイスはもとより、
基板として広範囲な応用展開も可能となる。

<図面の簡単な説明>

図1は、本発明のZnO単結晶を育成するための単結晶育成装置の構造
を示す模式図である。

図2は、ZnO単結晶の育成領域を示す図である。

図3は、ZnO単結晶の c 軸方向の切り出し図である。

図4は、本発明のZnO単結晶の赤外分光特性結果を示す図である。

なお、図中の符号は、それぞれ、3は種結晶、11は単結晶育成装置、12はオートクレーブ、13は容器本体、14は蓋体、15は固着部、16はヒータ、17はパッキン、20は育成容器、21はフレーム、22は白金線、24は内部バッフル板、25は外部バッフル板、26は原料、30はベローズを示している。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は新規なZnOの単結晶に関するものであって、その製造方法は特に限定されるべきものではない。しかしながら、現実的には、特定された原料を用い、厳密に特定された水熱合成法の条件により、初めてその製造が可能となるものである。以下この製造方法についての好ましい実施態様（代表例）を説明する。

不純物が少なく高純度であり、高品質の本発明のZnO単結晶を再現性よく製造するためには、できるだけ不純物の少ない高純度の原料のみを選択すること、製造工程からの不純物の混入をできる限り抑えること、また、適度な速度での結晶育成が行えるような温度、圧力条件を経験的に設定し、更に、この実現を有利に導く反応育成容器の構造となっていることなどを必要とする。

まず、高品質のZnO単結晶を育成するための原料として、より高純度のZnO粉末が必要であり、通常99.999%以上の純度のものが要求される。そして、実際には、かかるZnO粉末を焼結体として、これを直接の原料として用いる。この焼結体の調製は単結晶の育成にも大きく影響を与えうる。焼結体を製造するためのZnOは平均1マイクロメートル程度のZnO粉末とし、焼結前にZnO粉末を白金製の形枠に入れ、プレス等で圧縮成型するのがよい。これにより、育成時における微結晶の発生が

抑制でき、微結晶の発生に伴う原料の無駄が回避できる。

また、焼結は、適度に遅いZnO焼結体の溶解速度を得るために、酸化雰囲気中で1100℃以上の温度で行うのがよい。低い温度では必要以上に早いZnO焼結体の溶解により育成結晶の品質低下をもたらす。また、残存するZnO粉末が熱対流により結晶育成部に輸送され、種結晶に付着する恐れがあるので回避策を講じる必要がある。得られた焼結体のうち5～80mmφ程度（球形でない場合は、同体積の球形の直径）のものを原料充填部に適切に配置する。ZnO焼結体の形状としては特に限定されるものではなく円板形、立方体、直方体等が考えられる。溶媒への溶解の均一性等を考慮すれば球形が望ましい。

また、結晶を育成する場合、通常、種結晶を使用する。その種結晶の形状は四角柱状、六角柱状、円柱状等の形を任意に用いることが可能であるが、結晶全方位の結晶の品質を安定化するという観点で、六角柱状、又は、六角形の板状の種結晶を用いることが好ましい。種結晶の設置方向としては、任意のものが用いられるが、好ましくは、種結晶のc軸と酸化物溶媒の対流方向とのなす角度が、0～180°（但し、0°と180°を除く）、特に好ましくは60°～120°とする。このようにして配置された種結晶を用いることにより、得られるZnO単結晶は種結晶に対して偏心して育成され、より大きな単結晶を得ることが可能となる。

更に、種結晶は種結晶同士を接合して用いることもできる。この場合は、c軸極性を合致させて当接させ、水熱合成法によって、あるいはMOCVD法のような気相法を用いて、ホモエピタキシー作用を利用して接合することにより、接合部の転位低減を図ることができる。そして、このように種結晶同士を接合することにより、a軸方向への選択的な成長が起きる場合でも、c軸方向に大きな種結晶を得ることができる。この場合、c軸極性を合致させるのみならず、a軸極性も合致するように接合することが好ましく、従って、同一形状同士の種結晶を接合することが好ましい。

種結晶同士を接合する際には、接合面を鏡面レベルで平滑な面に研磨することが好ましい。原子レベルで平滑に研磨することは更に好ましい。研磨法は特に限定されるものではないが、例えばEEM加工（Elastic Emission Machining）によって行うことができる。これに用いる研磨剤も特に限定されるものではなく、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等が例示されるが、コロイダル・シリカが好ましい。

ZnO 単結晶は六方晶系の結晶であるが、育成条件によって軸方向の成長速度を制御することが可能である。c軸方向の成長促進は、成長時にカリウム（K）を共存させることによって達成される。このためには、前記のKOHを溶解液または鉱化剤（ミネライザー）として使用することで達成できる。また、a軸方向の成長促進には、リチウム（Li）を共存させることが好ましい。このためには、前記のように溶解液または鉱化剤（ミネライザー）として、 LiOH を用いることで達成できる。

この場合、結晶育成の際に、 ZnO 原料とともに、通常1～6mol/lのKOHと1～3mol/lの LiOH とから成るアルカリ溶媒を共存させる。KOHと LiOH の好ましい濃度の一例は、KOHは3mol/lであり、 LiOH は1mol/lである。アルカリ濃度を変更した場合の挙動としては、従来、 LiOH 濃度が低いほどc軸方向の育成速度が速くなり、ニードルが多発し易いとされている。これは、アルカリ溶媒の濃度が高く、育成容器内壁の腐食を完全に防止できず、結果として、結晶中へ鉄分等の不純物が多量に混入することが考えられる。また、必要に応じて、得られる ZnO 単結晶を高純度化することを目的として、 H_2O_2 を、アルカリ溶媒1リットルに対して、通常0.01～0.5モル程度共存させることができる。

次に、上記の ZnO 焼結体原料と溶媒などを、耐熱性、耐食性の高い材料を用いた育成容器に充填して結晶成長を行う。耐熱性、耐食性の高い材料のなかでも、白金（Pt）は、強度が強く、且つ、展伸性、溶接加工性

に優れているので好ましい。この育成容器の好ましい態様として、第1に、白金(Pt)を内部に被覆または内部にメッキ処理したものが挙げられる。第2に、容器内に白金(Pt)ライナーで囲まれた結晶成長領域を区画する構造が挙げられる。第3に、該容器内の水平方向にバッフル板を設置して、ZnO焼結体を充填した原料充填部と、ZnO種結晶を配置するためのワイヤー等を有する結晶育成部とに区画する構造が挙げられる。かかるバッフル板、ワイヤーなど、育成容器内のいずれの部分において、白金(Pt)製または白金(Pt)で被覆されたものを用いることが好ましい。第4に、比較的小サイズのZnO単結晶からなる種結晶を該容器内の上方(バッフル板を用いた場合には、結晶育成部)に配置する構造が挙げられる。このバッフル板としては、その開口率が5~15%(但し、5%を含まず。)のものが好ましい。

バッフル板上、即ち、原料充填部と種結晶配置部との間に原料をさらに介在させることにより、結晶育成部の過飽和状態への移行速度を上げることができ、種結晶の溶出における各種のデメリットを防止することができる。この場合の原料のバッフル板上への供給量は、好ましくは結晶育成部のZnOの溶解量の0.3~3倍である。育成容器中の過飽和度を適正に制御するためには、原料充填部容積に対する結晶育成部容積の割合を1~5倍の範囲内にすることが好ましい。

過飽和度が1.50を超える場合には、種結晶上に析出する速度が速すぎるため育成される結晶内部の整合性が悪化するとともに、欠陥が導入される傾向である。更に、育成容器内壁及びフレームに析出する量が多くなるため、その析出物が肥大化した場合には、ZnO単結晶と接触し、単結晶の成長を阻害することもあり過飽和度は大きすぎないほうが良い。

ここで、「過飽和」とは、溶解量が飽和状態より以上に増加した状態を言い、「過飽和度」とは、過飽和状態の溶解量と飽和状態の溶解量との比をいう。水熱合成法においては、原料充填部からの熱対流によるZnOの輸送

により過飽和状態になっている結晶育成部のZnOの溶解量と、結晶育成部の飽和状態でのZnOの溶解量との比をいう。

過飽和度＝（結晶育成部の過飽和状態での溶解量）／（結晶育成部の飽和状態での溶解量）

なお、この過飽和度は、ZnO原料の密度、バッフル板の開口率、原料充填部と結晶育成部との温度差等を適宜変更・選定することにより制御できる。

育成容器には、種結晶の設置場所の上方、即ち溶媒の対流の集束点近傍に、析出物捕集ネットを設けることもできる。この析出物捕集ネットの役割は以下の通りである。即ち、育成容器の上部に行くに従って、溶媒の対流、すなわち溶質の輸送流はより低温な領域に向かうことになるが、このような低温部で過飽和状態になっている溶質は、種結晶上のみならず、種結晶を吊り下げている貴金属線、この貴金属線を締結するフレームや育成容器の内壁にも析出物として析出する問題がある。このような場合に、析出物捕集ネットを対流の集束点近傍に設けることにより、種結晶上に析出しきらなかった残余の溶質を頂部内壁によって下方向に反転させた後、輸送流中の微結晶あるいは析出物を捕捉するとともに、この捕集ネット上に選択的に微結晶を析出させることができる。この場合の頂部をドーム状とすることにより、頂部近傍の対流を円滑に反転させる態様も好適に用いることができる。この捕集ネットの材質も、バッフル板や種結晶設置用のワイヤーと同様に白金（Pt）であることが好ましい。

育成容器としては、前記のように白金（Pt）ライナー等の育成容器内筒を封止し、オートクレーブの如き容器に設置する構成のものをを用いることにより、系内への不純物の混入を完全に防止することができる。この場合、白金（Pt）ライナーとオートクレーブ部の間が、ライナー内と同程

度の圧力になるように適量の圧力媒体を充填するのが好ましい。オートクレープのサイズは限定されないが、例えば、直径 ϕ 200×高さ3000 mmの中型オートクレープを使用することで、約2インチの酸化亜鉛（ZnO）単結晶を容易に得ることができる。また、圧力媒体としては、高温高圧下で腐食性の弱い物質であればよく、蒸留水が好ましい。かかる圧力媒体は、育成容器をオートクレープ内に設置した際に残存する内容積（以下、「フリー内容積」という。）に対する充填率に応じて、その育成温度にて圧力を発生するが、この圧力が育成容器内の圧力と同等あるいは若干高めになるように、圧力媒体の充填率を調整することにより育成容器を保護する機能を果たす。上記の溶媒及び溶媒濃度において、圧力媒体として蒸留水を用いる場合には、その充填率は、オートクレープのフリー内容積の約60～90%とするのがよい。

また、結晶育成時の高温高圧時において、上記の育成容器内の圧力とオートクレープ内の圧力との圧力差を調整できる何らかの手段による圧力調整部を設けることが好ましい。この圧力調整部としては、例えば、育成容器の内部を密封するように取り付けられた伸縮自在のベローズを設けるとよい。

本発明のZnO単結晶の育成は、例えば、上記オートクレープを加熱炉内に設置し、上記育成容器の温度を上昇させて、上記結晶育成部と原料充填部とを所定温度に加熱する。アルカリ溶媒の注入の割合は、育成容器内のフリー容積、即ち該容器にZnO焼結体及びバッフル板等を設置した際に残存する容積の約60～90%とするのが好ましい。育成は高温高圧（通常300～400℃、500～1000 atm）の超臨界状態で行なわれることが好ましい。

この際、結晶育成部の温度を原料充填部の温度より約15～50℃低くすることにより対流が発生し、溶解域で溶けた原料が育成部に上昇して種結晶に析出し結晶が育成される。ここで、溶解域と育成域の温度差が少な

すぎると育成レートが極端に遅く、逆に温度差が大きすぎるとニードルなどの欠陥が多発する。

育成温度に関する結晶育成部と原料充填部における詳細については、結晶育成部の温度は300～360℃、原料充填部温度は340～400℃とするのが好ましい。そして、この状態のまま30～200日間定常運転して結晶を育成し、その後、加熱炉を停止して室温に下げ、ZnO単結晶を取り出す。得られた塊状単結晶は、塩酸(HCl)、硝酸(HNO₃)等で洗浄することができる。

以上のような方法で製造される本発明の酸化亜鉛(ZnO)単結晶は、通常、長径が5cm以上の従来にない大きなサイズのものを得ることができる。なお、かかる大きさについては特に上限はないが、通常、長径が15cm程度のものまでの製造は可能と考えられる。かかる本発明のZnO単結晶中の亜鉛以外の金属濃度が以下の式を満たすものである。

$$[-cM] / [+cM] \geq 3$$

(式中、Mは亜鉛以外の金属を示し、 $[-cM]$ はZnO結晶中の $-c$ 領域におけるMの濃度を、 $[+cM]$ はZnO結晶中の $+c$ 領域におけるMの濃度を示すものとする。)

そして、本発明の好ましい態様は、 $[-cM] / [+cM]$ の値範囲は5以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは20以上である。また、 $[+cM]$ の値がより小さくなれば、 $[-cM] / [+cM]$ の値が著しく大きくなるが、その上限は通常100程度である。

なお、結晶中の金属成分は、通常、ICP-MSやGDMSにより測定を行うことができる。

前記の非特許文献1には、ZnOの結晶では、例えば、水熱合成で用いるアルカリ溶媒中のリチウム(Li)が、 $+c$ 領域よりも $-c$ 領域の方に

多く含まれやすく、その理由として、ZnOの結晶構造において、 $-c$ 領域の方が $+c$ 領域よりも欠陥が多く、不純物を吸着しやすく取り込みやすいと説明されている。しかしながら、従来、報告されてきたようなZnO単結晶の水熱合成法の条件では、育成される結晶中に混入してくる亜鉛以外の金属の量が数十ppmに及んでいたため、上記式で示されるような、本発明のZnO単結晶で認められる $-c$ 領域と $+c$ 領域での金属分布の偏りが確認できなかった。一方、本発明のZnO単結晶においては、不純物の混入を極力回避し、且つ、結晶の育成条件を厳密に特定した結果として、亜鉛以外の微量金属成分の分布が安定したものと考えられる。

なお、結晶の育成方法で微量金属成分の分布を安定させることができるため、これを前提とし、原料中に微量金属成分を含ませる方法、あるいは、育成した単結晶を微量金属成分の溶液に浸漬した後、高温で拡散処理する方法などによりドーピングすることにより、所望の微量金属成分を含む組成のものを得ることも可能である。

本発明のZnO単結晶では、上記の式の関係は、特に、単結晶中の亜鉛以外の金属としては2価及び／又は3価の金属の場合に限った場合においてより顕著な傾向が認められる。また、2価、3価の金属の種類は特に制限されるものではないが、通常、本発明のZnO単結晶において主に存在するものは、亜鉛以外では、鉄(Fe)とアルミニウム(Al)である。

ZnO単結晶に含まれる金属としては、鉄(Fe)の場合、 $-c$ 領域の濃度が、通常3～100ppmであり、好ましくは5～100ppmであり、より好ましくは10～100ppmである。同様に $+c$ 領域の濃度が、通常0.01～1.0ppm、好ましくは0.01～0.5ppmであり、より好ましくは0.01～0.3ppmである。

また、アルミニウム(Al)の場合、 $-c$ 領域の濃度が、通常1.5～10.0ppmであり、好ましくは2～10ppmであり、より好ましくは2.5～10ppmである。同様に $+c$ 領域の濃度が、通常0.01～

0.5 ppm、好ましくは0.01~0.25 ppmであり、より好ましくは0.01~0.1 ppmである。

更に、水熱育成法による結晶育成では、前記のように、ミネライザーとして、通常、LiOH及びKOHを使用するため、通常、リチウム(Li)とカリウム(K)の混入が避けられない。これらについては、-c領域、+c領域での濃度の偏りはあまり顕著ではなく、リチウム(Li)の場合、各領域で通常0.1~30 ppm程度である。また、カリウム(K)の場合、各領域で通常0.01~0.3 ppmである。

本発明のZnO単結晶では、c軸方向において種結晶を中心として+c領域と-c領域に区分した場合、各々の領域では成長のメカニズムが異なっているため、一見して外観上緑色に着色した印象を受けることがある。しかし、これは図2として示す結晶育成領域の中で-c及び+p領域に着色があるためであり、+c及びm領域の透明度は高い。

従って、本発明のZnO単結晶を、種結晶部分を中心として+c領域を切り出した場合、得られた結晶の透明性が高いために、光学材料として有用に用いることができる。逆に-c領域の着色は鉄(Fe)の混入やそれに伴う酸素欠陥が原因と考えられる。

また、結果として、本発明のZnO単結晶では、通常、その赤外吸収分光特性においても特徴的である。即ち、キャリア濃度の低い+c領域の結晶では、赤外領域での吸収が殆どなく、8000~1500 (1/cm)の赤外の透過率が、通常80%以上、特に85%以上である。一方、キャリア濃度の高い-c領域の結晶では、赤外の短波長域である1500 (1/cm)付近から大きな吸収が見られ、赤外領域においても、+c領域と-c領域で大きな差が認められる。

更に、本発明のZnO単結晶は、その電気特性においても特徴的である。その電気抵抗率は、育成領域により大きく異なり、+c領域で約 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、-c領域で約 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ である。不純物分布から推論すると、

+c領域では、不純物として混入したLiがアクセプターとなり基板を高抵抗化させていると思われる。-c領域は、+c領域に比べAlやFeの様な不純物が多く入り酸素欠損密度が高くこれら及び複合体がドナーとなり抵抗率を下げていていると推測される。

本発明の酸化亜鉛(ZnO)単結晶のキャリア濃度は、通常 $5.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{18}$ (/cm³)であるが、特に+c領域では $10^{12} \sim 10^{16}$ (/cm³)であり、-c領域では $10^{15} \sim 10^{20}$ (/cm³)である。また、そのモビリティ(移動度)は、通常 $120 \sim 4000$ (cm²/V·sec)である。かかるキャリア濃度と移動度については+c領域、-領域において、通常、その値は同程度である。

<実施例>

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

図1の模式図で示される構造の単結晶育成装置装置を用いてZnO単結晶の育成を行った。図1に示す単結晶育成装置11は、水熱合成法によって、ZnOの単結晶を育成する際に必要な温度及び圧力を、その内部に加えることができるオートクレーブ12と、このオートクレーブ12の内部に収容して使用する育成容器20とから構成される。オートクレーブ12は、例えば、鉄を主材とした高張力鋼などによって形成されたオートクレーブ12の容器本体13に、パッキン17を挟んで蓋体14を被せて、固着部15により固着することで、その内部を気密封止するような構造となっている。オートクレーブ12内に収容して使用する育成容器20は、白金(Pt)製であり、その形状は略円筒状の容器である。そして、その上部には圧力調整部として作用するベローズ30が育成容器20の内部を密閉した状態で取り付けられている。

このような単結晶育成装置 11 では、育成容器 20 内の上部側にフレーム 21 と白金線 22 を用いて ZnO 種結晶 3 を吊り下げると共に、その下部側に原料 26 を配置して種結晶 3 を成長させることにより ZnO 単結晶の育成を行う。ZnO 種結晶 3 と原料 26 との間には、熱対流を制御する内部バッフル板 24 が設けられており、この内部バッフル板 24 によって、育成容器 20 内が溶解領域と成長領域とに区切られている。内部バッフル板 24 には、複数の孔が形成されており、この孔の数によって決定されるバッフル板 24 の開口面積は 10 % に設定しているが、該開口面積の設定により、溶解領域から成長領域への対流量を制御でき、結晶成長の速度に影響を与えるものである。また、育成容器 20 の外側に外部バッフル板 25 が設けられており、この外部バッフル板 25 により育成容器 20 の外側の対流を制限することで、育成容器 20 内の領域間において種結晶 3 の成長に必要な温度差が得られるようにしている。

以上のような単結晶育成装置 11 を使用し、水熱合成法により種結晶から ZnO の単結晶の育成を行うことができる。育成容器内 20 内に不純物の混入が殆どなく、育成日数を用途に応じて選定することにより工業用途に利用できる口径サイズを有する ZnO の単結晶を育成することができる。

純度 99.9999 % の ZnO 粉末を整形用型枠容器で押し固めた後、1100℃で 24 時間焼成を行い、固形化したものを育成容器 20 内に充填した。次いで、育成容器 20 内に、鉱化剤として 1 mol/l の LiOH および 3 mol/l の KOH を溶かした純水をフリー内容積の 80 % 注入し、更に、H₂O₂ を 0.05 mol/l 注入した。その後、育成容器 20 とベローズの間を溶接し、育成容器内を完全に密封溶接した。また、オートクレーブ 12 (φ 200 × 300 mm) と育成容器 20 との間に伝熱のために、純水をフリー内容積の 80 % 充填した。オートクレーブ 12 は、容器本体 13 と蓋体 14 からなり、パッキン 17 を挟んで容器本体 13 と蓋体 14 を被せて、固着部 15 により固着して、その内部を気密密封でき

るようにした。

その後、ヒータ 16 により、溶解領域と成長領域を加熱した。加熱に際しては、溶解領域の温度を成長領域の温度より $15 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 高くし、最終的には、溶解領域を 360°C 、成長領域を 310°C 程度になるように昇温した。溶解領域で溶けた原料が対流により上昇し、成長領域にある種結晶 3 付近より析出することで種結晶を成長させ、ZnO 単結晶を育成していくことになる。このままの状態でも 60 日間定常運転を行い、c 軸方向および a 軸方向共に約 0.2 mm/日 の育成速度で成長させ、その後、系内を室温常圧に戻してから、長径約 5 cm の ZnO 単結晶を取り出した。

ここで得られる酸化亜鉛単結晶の外観図を図 2 に示す。種子としては、c 板（c 軸に垂直な ZnO の薄板）を使用した。また、図 3 は、酸化亜鉛単結晶の中心を c 軸に垂直に切断した断面図に育成領域名を記載したものである。

得られた ZnO 単結晶を以下の手法により分析した。ZnO 単結晶を c 軸に垂直方向で 1 mm 間隔でスライスした各サンプルを、希硝酸、蒸留水で表面を洗浄した後、硝酸、塩酸で溶解した。得られた溶液を ICP-QMS（横河アナリティカシステムズ社製 HP4500）を用い、標準添加法で定量した。以上のようにして得られた c 軸に垂直な方向の各面（No-3～No+4）における金属含量濃度の測定結果を表 1 に示す（なお、表 1 の数値の単位は ppm である）。ここでは、含有量の多い 4 種の金属の分析結果を示した。これによれば、+c 領域と -c 領域で金属成分の偏在しており、Fe、Al において特にそれが顕著であることがわかる。

なお、上端がベローズ 30 を介した密封構造ではなく、パッキン 17 を挟んで容器本体 13 と蓋体 14 を被せて、固着部 15 により固着しただけの構造を有する形式のものを使用して製造した ZnO 単結晶においては、不純物として混入しやすい微量金属成分の取り込みが避けられず、単結晶の各スライスにおいて、Al が約 20 ppm 程度、Fe が 1000 ppm

程度が検出された。また、各スライス同士での金属成分の濃度分布の顕著な差は認められなかった。

表 1

	F e	A l	L i	K
N o - 3	5 . 4	1 . 9	0 . 4 7	0 . 1 7
N o - 2	6 . 0	2 . 1	3 . 5	0 . 0 4
N o - 1	1 1 . 0	2 . 4	1 2 . 0	0 . 0 6
N o + 1	0 . 4 3	0 . 1 1	6 . 6	0 . 0 9
N o + 2	0 . 4 8	0 . 3 3	6 . 1	0 . 1 7
N o + 3	0 . 2 2	0 . 0 9	1 . 5	0 . 2 3
N o + 4	0 . 5 5	0 . 3 0	5 . 7	0 . 0 9

また、電気特性として各温度（表中、温度 T の逆数で示す。）での + 領域でのホール特性を調べた結果を表 2 に示す。これによれば、室温でも高いキャリア濃度（単位「 cm^{-3} 」）と、高いモビリティ（単位「 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 」）が得られていることがわかる。

更に、結晶の光学特性として、+ c 領域と - c 領域での赤外分光特性を調べた結果を図 4 に示す。これによれば、+ c 領域では赤外吸収が殆どなく、逆に、- c 領域では赤外吸収が大きいことがわかる。

表 2

1/T(K $\times 10^3$)	Mobility	Carrier density
3.41	205	2.20E+17
4.29	240	2.60E+17
5.18	320	1.60E+17
5.78	390	1.20E+17
6.53	340	1.20E+17
8.84	340	6.80E+16
10.74	410	2.90E+16

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

なお本出願は、2003年4月3日付で出願された日本特許出願（特願2003-100861）に基づいており、その全体の内容が、引用により援用される。

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、導電性に優れた高品質の酸化亜鉛（ZnO）単結晶を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 結晶中の亜鉛以外の金属濃度が以下の式を満たすことを特徴とする酸化亜鉛単結晶。

$$[-cM] / [+cM] \geq 3$$

(式中、Mは亜鉛以外の金属を示し、 $[-cM]$ は酸化亜鉛結晶中の $-c$ 領域におけるMの濃度を、 $[+cM]$ は酸化亜鉛結晶中の $+c$ 領域におけるMの濃度を示すものとする。)

2. 亜鉛以外の金属 (M) が2価の金属又は3価の金属であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化亜鉛単結晶。

3. 2価の金属又は3価の金属が鉄 (Fe) 又はアルミニウム (Al) であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の酸化亜鉛単結晶。

4. 酸化亜鉛単結晶において、 $-c$ 領域における鉄 (Fe) の濃度 $[-cFe]$ が $3 \sim 100 \text{ ppm}$ 、かつ、 $+c$ 領域における鉄 (Fe) 濃度 $[+cFe]$ が $0.01 \sim 1.0 \text{ ppm}$ であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶。

5. 酸化亜鉛単結晶において、 $-c$ 領域におけるアルミニウム (Al) 濃度 $[-cAl]$ が $1.5 \sim 10 \text{ ppm}$ 、かつ、 $+c$ 領域における濃度 $[+cAl]$ が $0.01 \sim 0.5 \text{ ppm}$ であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶。

6. モビリティが $120 \sim 4000 \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec)}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の酸化亜鉛

単結晶。

7. キャリア濃度が $5.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{18}$ ($/\text{cm}^3$) であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の酸化亜鉛単結晶。

8. 長径が 5 cm 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の酸化亜鉛単結晶。

9. $+c$ 領域における $8000 \sim 1500$ ($/\text{cm}$) での赤外の透過率が 80% 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の酸化亜鉛単結晶。

10. 水熱合成法により製造されることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の酸化亜鉛単結晶。

图 1

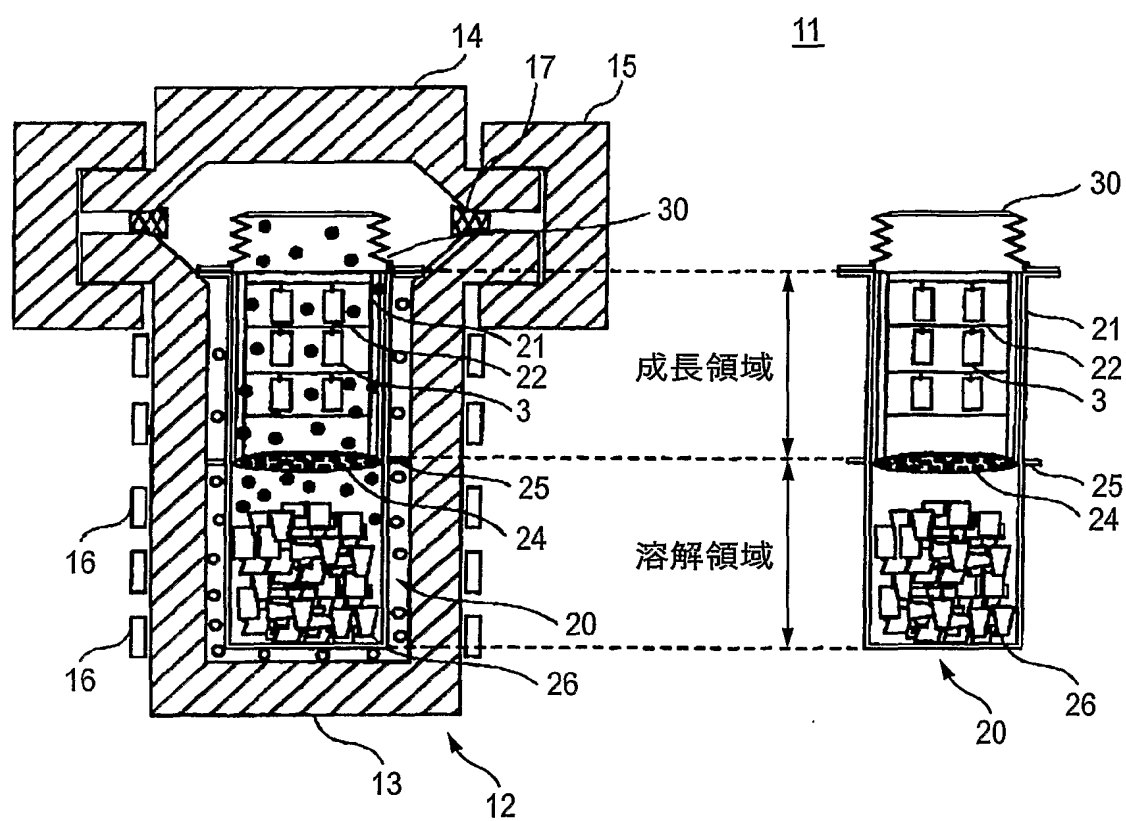


図 2

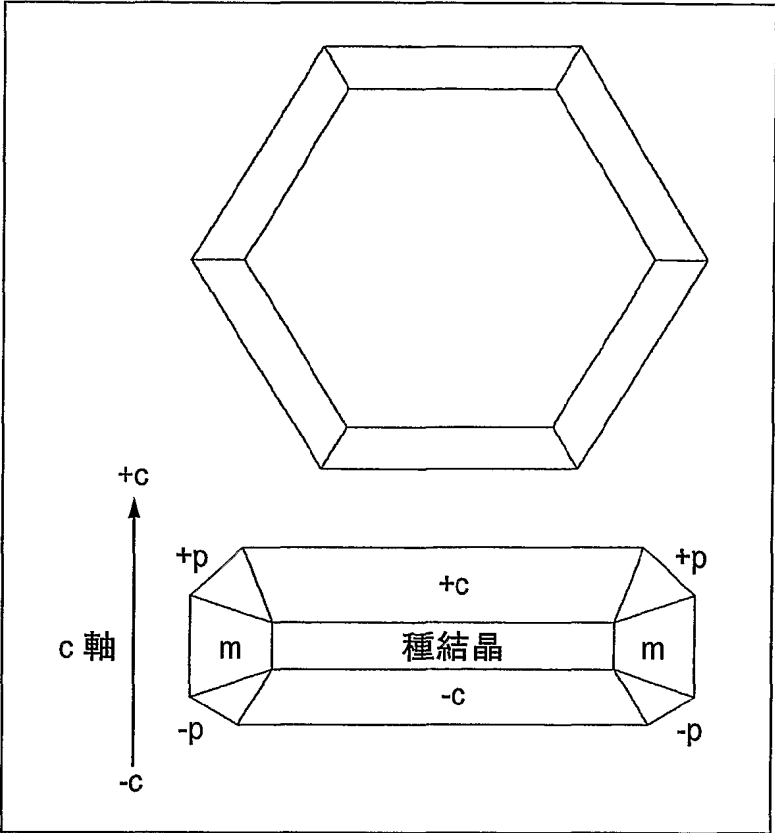


図 3

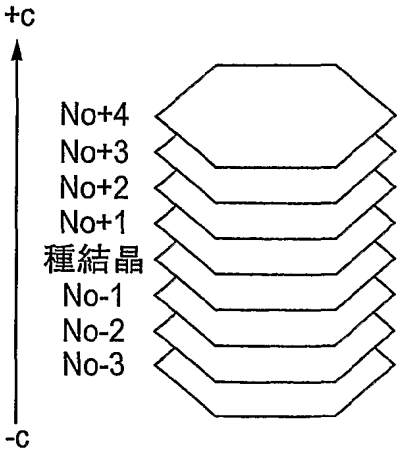
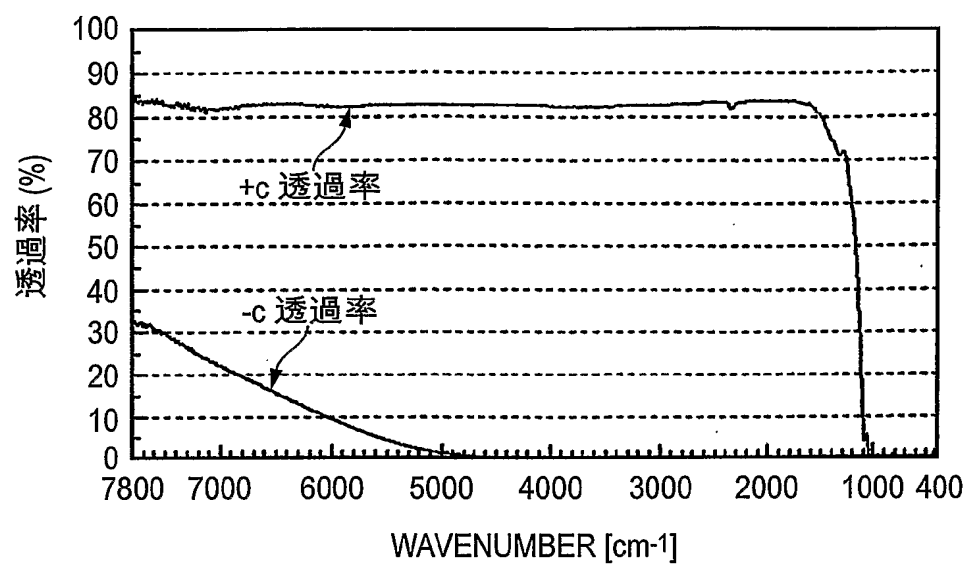


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C30B29/16, C30B7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C30B29/16, C30B7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	T. SEKIGUCHI et al., Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization, Journal of Crystal Growth, 2000, Vol.214/215, pages 72 to 76, column of '3. Results and discussion'	1-5, 9, 10 6-8
X Y	A. URBIETA et al., Cathodoluminescence and scanning tunneling spectroscopy of ZnO single crystals, Materials Science and Engineering, 2002, B91-92, pages 345 to 348, column of '3. Results and discussion'	1-5, 9, 10 6-8
Y	JP 6-90036 A (NGK Insulators, Ltd.), 29 March, 1994 (29.03.94), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0012], [0013] & EP 587407 A2 & US 5393444 A	6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2004 (31.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1152073 A1 (SAWYER RESEARCH PRODUCTS INC.), 07 November, 2001 (07.11.01), Par. Nos. [0050], [0067]. (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C30B29/16, C30B7/10

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C30B29/16, C30B7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	T. SEKIGUCHI et al., Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization, Journal of Crystal Growth, 2000, Vols.214/215, pp.72-76 「3. Results and discussion」の項	1-5, 9, 10 6-8
X Y	A. URBIETA et al., Cathodoluminescence and scanning tunnelling spectroscopy of ZnO single crystals, Materials Science and Engineering, 2002, B91-92, pp.345-348 「3. Results and discussion」の項	1-5, 9, 10 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
31.05.2004

国際調査報告の発送日
15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
横山 敏志

4G 2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-90036 A (日本碍子株式会社) 1994. 03. 29 請求項1-3, 【0012】 , 【0013】 & EP 587407 A2 & US 5393444 A	6, 7
Y	EP 1152073 A1 (SAWYER RESEARCH PRODUCTS INC.) 2001. 11. 07 [0050], [0067] (ファミリーなし)	8